

特開昭59-133211(2)

のはポリメタクリル酸メチル樹脂とジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂である。ポリメタクリル酸メチル樹脂は透明性、美観な外観が特にすぐれ、また耐候性、耐衝撃性などにおいても良好な性能を有している上、安価である。しかしながら、表面硬度および耐熱性、耐薬品性などにおいて不十分である欠点がある。

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂はポリメタクリル酸メチル樹脂の欠点を改良し、視力矯正用眼鏡用プラスチックレンズとして最も多く使われている。

しかしポリメタクリル酸メチル樹脂およびジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂はいずれも屈折率1.49～1.50であり、この樹脂を矯正用レンズにした場合、ガラスレンズに比べてレンズの厚みが大きくなるという欠点がある。これはレンズ度数が大きくなると特に顕著である。

とくに近年、プラスチックレンズの小型化、薄型化が求望されており、それを可能とする高屈折率を有するプラスチックレンズ用樹脂の必要性が

高まつていた。

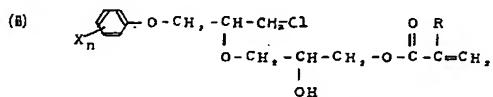
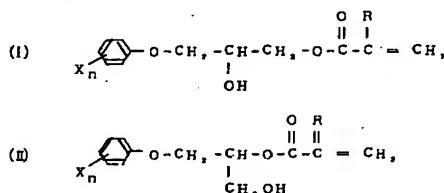
発明の目的と概要

本発明はこのような要求に応えるべく検討を重ねた結果、到達したものである。

したがつて本発明の目的は高屈折率、強靭かつ重合収縮率の小さいプラスチックレンズ用樹脂を提供することにある。

すなわち本発明は、次のA成分、およびB成分、C成分からなる組成物を反応して得られる重合体からなることを特徴とする高屈折率プラスチックレンズ用樹脂に関するものである。

A. 一般式



(式中、Xは異素またはヨウ素を表わし、Rはメチル基または水素を表わす。n=1～5の整数)

から選ばれた1種または2種以上の水酸基含有ビニル単量体 20～95重量%

B. 2官能以上のイソシアネート化合物

5～50重量%

C. ビニル単量体

0～70重量%

発明の好みしい態様

本発明におけるA成分は、ハロゲン元素と水酸基を同時にもつビニル単量体で高屈折率を得るために必須成分である。

具体例としては次のものが挙げられる。

3-(2,4-ジブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート、2-(2,4-ジブロモフェノキシ)-1-メトキシエチルアクリレート、3-(2,4-トリブロモフェノキシ)-

2-ヒドロキシプロビルアクリレート、2-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-1-メトキシエチルアクリレート、3-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート、3-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルメタクリレート、3-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルメタクリレート、3-(2,4-ジヨードフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート、3-(2,4,6-トリヨードフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート、3-(2,4,6-トリヨードフェノキシ)-1-クロロメチルエトキシ-2-ヒドロキシプロビルアクリレート。

上記化合物の中で特に好みしいものは、3-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート、3-(2,4-ジブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート、3-(2,4-ジブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート、3-(2,4-ジヨードフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレートである。

特開昭59-133211(3)

B成分は2官能以上のイソシアネート化合物で、A成分中の水酸基と反応してウレタン結合を生成させ、このウレタン結合を導入することによつて眼鏡レンズに要求される諸性能、例えば耐衝撃性や曲げ弾性などの機械的性質、切削性や研磨性などを向上させる。

2官能以上のイソシアネート化合物としては芳香族系、脂肪族系いずれも使用でき、例えば次のようなものがある。

ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物また3官能以上の多官能イソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット化反応物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメ

チロールプロパンとの反応アダクト体、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートエチルヘキサノエート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートとトリメチルプロパンとの反応アダクト体、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの反応アダクト体、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンとトリメチロールプロパンとの反応アダクト体。

上記イソシアネート化合物の中で特に好ましいものは、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどである。

C成分はビニル単量体で、A成分と共に重合して眼鏡レンズに要求される諸性能を向上させるとともに、混合物の粘度を低下させ注型を容易にするものである。

このようなビニル単量体としては次のような化合物を挙げることができる。

ステレン、 α -メチルスチレン、クロロメチル

ステレン、グリシジルステレン、ヨードステレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルクロレンデート、ジメタリルクロレンデート、ジアクリル酸エチルクロレンデート、ジアクリル酸プロピルクロレンデート、ジメタクリル酸プロピルクロレンデート、ジメタリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ベンジルアクリレート、 α -ビニルカルバゾール、2,3-ジプロモプロピルアクリレート、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル、アリルアルコール、メタリルアルコール。

上記のビニル単量体の中でステレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ベンジルアクリレートおよびこれらの混合物等が特に好ましい。

A成分およびB成分の使用量は、A成分が20~95重量%，好ましくは50~80重量%。B

成分が5~50重量%，好ましくは10~30重量%の範囲であり、A成分中のOH基とB成分中の =C=O 基のモル比率为0.5~1.5が好適である。

C成分は0~70重量%の使用が可能であるが、ビニルモノマーは過量使用した方が好ましく、また70重量%以上になると物性、機械的性質が不良になるため、好ましくは40重量%以下である。

本発明のプラスチックレンズ用樹脂を用いたプラスチックレンズの製造方法を一般的に説明すると、次のとおりである。

製造方法としては注型重合法と射出成型法に大別される。

注型重合法の特徴は、原料モノマーから直接に重合硬化させると同時に、レンズ状に成型されることがある。したがつて、レンズに成型ひずみが少なく光学的にも均一性にすぐれる特徴があり、市販プラスチック製の度つきレンズのほとんどが現在この方法である。

一方、射出成型法は、予め重合した樹脂をレンズ状に射出成型する方法で、サングラスやファッ

特開昭59-133211(4)

ショングラスを対象にメタクリル樹脂やポリカーボネート樹脂がこの方法で製造されている。射出成型は、レンズ成形品に光学的成型ひずみが少ないようになると必要であり、金型設計と成型条件の設定が重要な問題となる。

たとえば注型重合成型法の場合を例にとつて具体的に説明すると、本発明のA～C成分を混合し触媒を加えてイソシアネート基と水酸基の反応を完結させた後、重合開始剤を加えて金型に注型し、加熱して重合させる方法である。

加熱温度は最初比較的低温(たとえば30～50℃)で反応を行ない、反応の進行とともに温度を110℃程度まで上昇させて、ゆっくり重合させることがレンズのひずみを少なくさせる点で好ましい。

反応触媒としては公知の各種のものを使用できる。たとえば、ジブチルチジラウレート、スタナスオクトエート、ジメチルチジクロライド、塩化第二錫である。

重合開始剤としては所望の反応温度に応じて選

性向上、防歴性付与などの表面改質を行なうため、公知の物理的あるいは化学的方法を施すことが可能である。

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。なお、例中の屈折率は、波長が589.29ÅのD線における値である。

実施例1

キシリレンジイソシアネート10重量部、3-(2,4-ジプロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート50重量部、ジビニルベンゼン40重量部に、反応触媒としてジブチルチジラウレートを上記混合物全量に対して100ppm加えて、50℃、2時間加熱する。その後、室温まで冷却し、ラジカル重合開始剤としてジイソプロビルバーオキシジカーボネートを0.3重量部加えた。この調整液は低粘度で容易にレンズ型に流し込むことができた。この溶液を30℃で20時間、40℃で3時間、50℃で3時間、60℃で3時間、80℃で3時間、100℃で2時間加熱して硬化反応を行なつた。得られた樹脂は、

折すべきであり、公知の各種のものを使用できる。たとえば、ジイソプロビルバーオキシジカーボネート、1,1'-アジビスシクロヘキサンカーボネート、1,1'-アゾビスシクロヘキサンナイトレート、ジーセーブチルバーオキサイドなどが良好である。

本発明の樹脂を樹脂成分とするプラスチックレンズは市販のプラスチックレンズに比べて、次のような特徴を有している。

1. 高屈折率である。特に屈折率1.60以上、Abbe数30以上のものが得られる。
2. 強靭で無色透明なプラスチックレンズが得られる。
3. 均一性にすぐれたレンズが得られる。
4. 成型重合時の収縮率が小さい。
5. イソシアネート化合物ならびにヒドロキシ化合物それについて、適宜に選択することが可能であり、これによつて光学的特性を自由に調整することができる。

本発明の樹脂を樹脂成分とするプラスチックレンズは反射防止、高硬度付与、耐摩耗性、耐薬品

強靭で無色透明であり、均一性にすぐれ、20℃における屈折率 n_D は1.61と高く、Abbe数は31であつた。

また重合による樹脂の収縮率は約7%であつた。

実施例2

キシリレンジイソシアネート	10 重量部
3-(2,4-ジプロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート	50 重量部
ジビニルベンゼン	30 重量部
ノービニルカルバゾール	10 重量部
ジブチルチジラウレート	0.01 重量部
上記混合物を50℃に加熱して、2時間反応した後、室温まで冷却し下記の重合開始剤を加えた。	
ジイソプロビルバーオキシジカーボネート	
0.3 重量部	
ジーセーブチルバーオキサイド	
0.05 重量部	

このように調整された低粘度溶液をレンズ型に流し込み、室温で1夜(約16時間)放置後、40℃で3時間、50℃で3時間、60℃で3時間、

特開昭59-133211(5)

80℃で2時間、100℃で2時間、120℃で2時間、130℃で10時間加熱して硬化反応させた。樹脂の重合収縮率は約7%であつた。

得られた成型樹脂は屈折率が1.63と極めて高く、Abbe数は30であつた。また強靭で無色透明であり均一性にすぐれていた。

実施例3

キシリレンジイソシアネート	10重量部
3-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)	2-
ヒドロキシプロビルアクリレート	50重量部
ステレン	20重量部
ジビニルベンゼン	20重量部
ジブチルテンジラウレート	0.01重量部

上記混合物を50℃に加熱して2時間反応した後、室温まで冷却して下記の重合開始剤を加えた。アソビスイソブチロニトリル 0.3重量部。このように調整された低粘度溶液をレンズ型に流し込み、50℃で10時間、60℃で10時間、70℃で5時間、80℃で3時間、100℃で2時間加熱し硬化反応を行なつた。

し硬化反応を行なつた。この樹脂の重合収縮率は約7%であつた。

得られた成型樹脂は無色透明で均一性にすぐれ、硬くて強靭であつた。200℃における屈折率 n_d は1.60で、Abbe数は35であつた。

比較例1

ジアリルフタレート	30重量部
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	20重量部
ビスフェノールA	19重量部

上記混合物を50℃に加熱して均一な溶液とした後、

キシリレンジイソシアネート 31重量部を添加して50℃で3時間加熱した。その後室温まで冷却し下記の重合開始剤を加えた。

ジエーブチルバーオキサイド 0.5重量部。このように調整された溶液をレンズ型に流し込み、70℃で2時間、100℃で3時間、130℃で10時間加熱して硬化反応させた。重合収縮率は約10%であつた。

得られた成型樹脂は無色透明で硬く、きわめて

得られた成型樹脂は無色透明で均一性にすぐれ、硬くて強靭であつた。200℃における屈折率 n_d は1.61と高く、Abbe数は32であつた。また樹脂の重合収縮率は約7%であつた。

実施例4

キシリレンジイソシアネート	10重量部	
3-(2,4-ジブロモフェノキシ)	2-ヒドロキシプロビルアクリレート	40重量部
ジビニルベンゼン	25重量部	
ジビニルスルホン	25重量部	
ジブチルテンジラウレート	0.01重量部	

を加えて50℃で2時間加熱し、反応させた後、室温まで冷却して下記の重合開始剤を加えた。

ジイソブロビルバーオキシジカーボネート 0.3重量部

ジエーブチルバーオキサイド	0.05重量部
---------------	---------

このように調整された低粘度溶液をレンズ型に流し込み、30℃で20時間、40℃で3時間、50℃で3時間、60℃で3時間、80℃で3時間、100℃で2時間、130℃で10時間加熱

強靭であつた。ただ、200℃における屈折率 n_d は1.58で、それ程高くなく、Abbe数は36であつた。

比較例2

ジエチレンクリコールビスアリルカーボネート	100重量部
-----------------------	--------

に重合開始剤としてジイソブロビルバーオキシジカーボネート3重量部を加えて調整された溶液をレンズ型に流し込み、30℃で20時間、40℃で10時間、50℃で10時間、60℃で10時間加熱した。その後、ガスケットを取りはずし、さらに80℃で3時間、100℃で5時間加熱して硬化反応を行なつた。この樹脂の重合収縮率は約13%であつた。

得られた成型樹脂は無色透明で硬く、強靭であつた。

特開昭 59-133211(6)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
屈折率 $n_{D, 20^\circ}$	1.61	1.63	1.61	1.60	1.58	1.50
Abbe数 $\nu_{D, 20^\circ}$	31	30	32	35	36	58
比重	1.33	1.38	1.35	1.31	1.33	1.32
熱軟化温度 (ビーキヤット法・°C)	150<	150<	150<	150<	130<	150<
重合収縮率(%)	約7	約7	約7	約7	約10	約13
樹脂の均一性	◎	◎	◎	◎	○	◎